

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-367629

(43)Date of publication of application : 20.12.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C08G 65/48

H01M 4/96

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-176696

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.2001

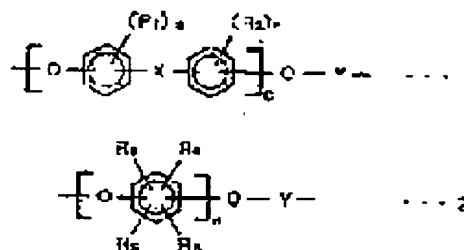
(72)Inventor : NANAUMI MASAOKI
ASANO YOICHI
KANEOKA NOBUYUKI
SOMA HIROSHI

(54) ELECTRODE STRUCTURE FOR SOLID POLYMER FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode structure for solid polymer fuel cell having a cheap polymer electrolyte film made of ion conductive material, with excellent power generating property.

SOLUTION: For the electrode structure for solid polymer fuel cell, a polymer electrolyte film has repeating units expressed by the formula 1 or the formula 2, and composed of a sulfonated compound of polyether group of which, the range of molecular weight is 10,000-1,000,000. An electrode catalyst layer contains platinum within a range of 0.01-0.6 mg/cm², and the range of average diameter of carbon grain is 10-100 nm. In the formulae, X represents an electron attractive radical, R1 and R2 represent H or hydrocarbon radical with one valence, R3-R6 represent H, halogen atom, or cyanic radical, a and b represent integers of 0-4, C is 0 or 1, d is 1 or 2. As for Y, 2,5-dihydroxybiphenyl, 4,4'-dichlorobenzophenone, 4,4'-(9H-fluorene-9-ylidene) bisphenol and the like are shown as examples.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3607221

[Date of registration] 15.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision] 2004-13595

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 01.07.2004

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-367629

(P2002-367629A)

(43) 公開日 平成14年12月20日 (2002. 12. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 J 0 0 5
C 0 8 G 65/48		C 0 8 G 65/48	5 H 0 1 8
H 0 1 M 4/96		H 0 1 M 4/96	M 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-176696(P2001-176696)

(22) 出願日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 七海 昌昭

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(72) 発明者 浅野 洋一

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(74) 代理人 100077805

弁理士 佐藤 辰彦 (外1名)

最終頁に続く

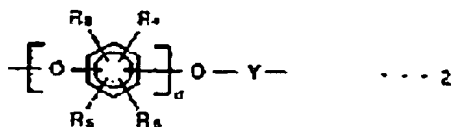
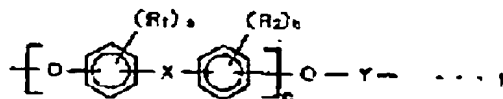
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電極構造体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 廉価なイオン導電性材料からなる高分子電解質膜を備えると共に、優れた発電性能を備える固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供する。

【解決手段】 高分子電解質膜は、一般式1または2の繰返し単位を備え、重量平均分子量が1万～100万の範囲にあるポリエーテル系重合体のスルホン化物からなり、電極触媒層は0.01～0.6 mg/cm²の範囲の白金を含有すると共に、前記炭素粒子の平均径が10～100 nmの範囲にある固体高分子型燃料電池用電極構造体。

(Xは電子吸引性基、R₁及びR₂はHまたは1価の炭化水素基、R₃～R₆はH、ハロゲン原子またはシアノ基、a及びbは0～4の整数、Cは0または1、dは1または2 Yとしては、例えば、2, 5-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール等が例示される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒としての白金粒子を担持させた炭素粒子を含む一対の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体において、

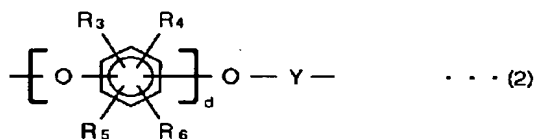
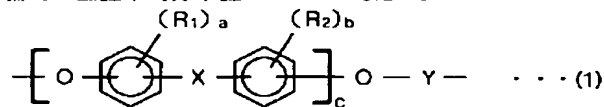
前記高分子電解質膜は、一般式 (1) または一般式

(2) で表される繰返し単位を備え、重量平均分子量が *

* 1 万～1 0 0 万の範囲にあるポリエーテル系重合体のスルホン化物からなり、

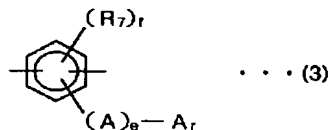
前記電極触媒層は 0. 0 1～0. 6 m g / c m² の範囲の白金を含有すると共に、前記炭素粒子の平均径が 1 0～1 0 0 n m の範囲にあることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【化 1】

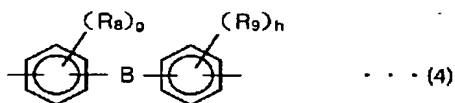


(式中、X は電子吸引性基であり、R₁ 及び R₂ は水素原子または 1 価の炭化水素基であって同一でも異なってもよく、R₃～R₆ は水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基であって少なくとも 1 つはハロゲン原子またはシアノ基であってそれぞれ同一でも異なってもよく、a 及び b は 0～4 の整数であり、c は 0 または 1 であり、d は 1 または 2 であり、Y は一般式 (3)～(5) で表される群から選択された 1 つの基である。)

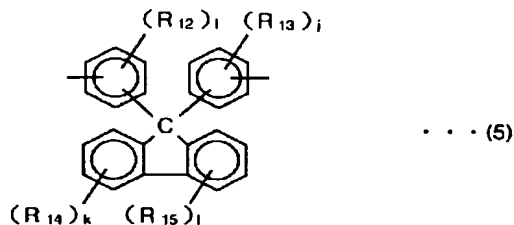
【化 2】



(式中、A は有機基、A_r は芳香族基、R₇ は水素原子または有機基であり、e は 0 または 1 であり、f は 0～3 の整数であるが R₇ が有機基である場合は 0～2 の整数である。)



(式中、B は—O—、—S—、—C(R₁₀)(R₁₁)— (R₁₀ 及び R₁₁ は水素原子、アルキル基またはアリール基であって同一でも異なってもよい)、アルキレン基、アリーレン基、アルキリデン基またはシクロアルキリデン基であり、R₈ 及び R₉ は水素原子または有機基であり、g 及び h は 0～4 の整数であり、R₈～R₁₁ の少なくとも 1 つは芳香族基である。)



(式中、R₁₂～R₁₅ は水素原子または有機基であって、それぞれ同一でも異なってもよく、i～k は 0～4 の整数である。)

【請求項 2】 前記ポリエーテル系重合体のスルホン化物は、スルホン酸基を 1. 5～3. 5 ミリグラム当量/g

の範囲で含有することを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

3

【請求項3】前記ポリエーテル系重合体は、芳香族活性ジハライド化合物と、2価フェノール化合物とを重合させて得られる共重合体であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

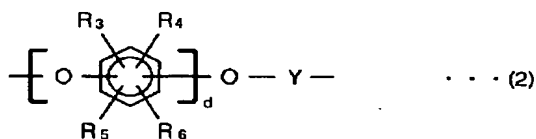
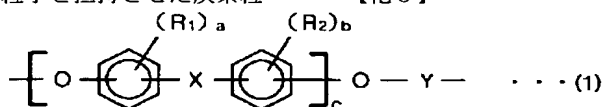
【請求項4】前記ポリエーテル系重合体は、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンと、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノールまたはその誘導体とを重合させて得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【請求項5】触媒としての白金粒子を担持させた炭素粒

10

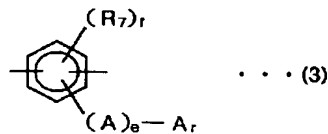
子を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備え、前記高分子電解質膜は、一般式(1)または一般式(2)で表される繰返し単位を備え、重量平均分子量が1万~100万の範囲にあるポリエーテル系重合体のスルホン化物からなり、前記電極触媒層は0.01~0.6mg/cm²の範囲の白金を含有すると共に、前記炭素粒子の平均径が10~100nmの範囲にある電極構造体を備え、一方の面に酸化性ガスを供給すると共に、他方の面に還元性ガスを供給することにより発電することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【化3】

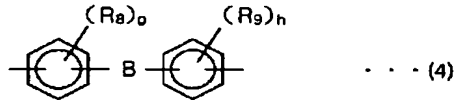


(式中、Xは電子吸引性基であり、R₁及びR₂は水素原子または1価の炭化水素基であって同一でも異なってもよく、R₃~R₆は水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基であって少なくとも1つはハロゲン原子またはシアノ基であってそれぞれ同一でも異なってもよく、a及びbは0~4の整数であり、cは0または1であり、dは1または2であり、Yは一般式(3)~(5)で表される群から選択された1つの基である。)

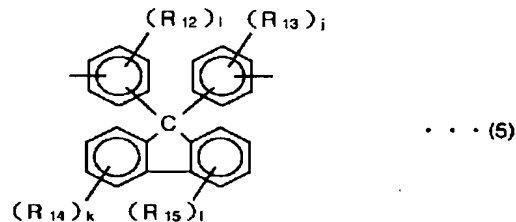
【化4】



(式中、Aは有機基、Arは芳香族基、R7は水素原子または有機基であり、eは0または1であり、fは0～3の整数であるがR7が有機基である場合は0～2の整数である。)



(式中、Bは—O—、—S—、—CR10R11—(R10及びR11は水素原子、アルキル基またはアリール基であって同一でも異なってもよい)、アルキレン基、アリーレン基、アルキリデン基またはシクロアルキリデン基であり、Ra及びR9は水素原子または有機基であり、g及びhは0～4の整数であり、R8～R11の少なくとも1つは芳香族基である。)



(式中、R12～R15は水素原子または有機基であって、それぞれ同一でも異なってもよく、i～lは0～4の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる電極構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化しており、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発されると共に、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】前記固体高分子型燃料電池に用いる電極構造体として、白金等の触媒がカーボンブラック等の触媒担体に担持されイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一対の電極触媒層を備え、両電極触媒層の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜を挟持すると共に、各電極触媒層の上に、拡散層を積層したものが知られている。前記電極構造体は、さらに各電極触媒層の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

【0004】前記固体高分子型燃料電池では、一方の電

極触媒層を燃料極として前記拡散層を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入すると共に、他方の電極触媒層を酸素極として前記拡散層を介して空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極側では、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロトンは前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の電極触媒層に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層で、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

【0005】従来、前記電極構造体では、前記高分子電解質膜としてパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））が広く利用されている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、スルホン化されていることにより優れたプロトン導伝性を備えると共に、フッ素樹脂としての耐薬品性とを併せ備えているが、非常に高価であるとの問題がある。

【0006】そこで、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に代わる廉価なイオン導伝性材料を用いて、固体高分子型燃料電池用電極構造体を構成することが検討されている。

30

40

50

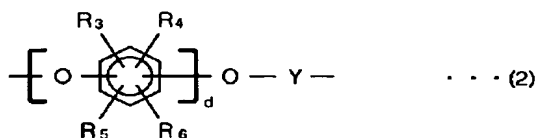
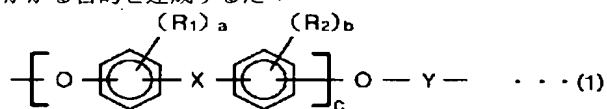
【0007】前記廉価なイオン導伝性材料として、例えば、ポリエーテルケトンやポリベンゾイミダゾールをスルホン化したものがある。しかしながら、前記イオン導伝性材料はいずれもイオン導電性に劣り、該イオン導伝性材料からなる高分子電解質膜を備える電極構造体では十分な発電性能が得られないという不都合がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる不都合を解消して、廉価なイオン導伝性材料からなる高分子電解質膜を備えると共に、優れた発電性能を備える固体

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するた*



(式中、Xは電子吸引性基であり、R₁及びR₂は水素原子または1価の炭化水素基であって同一でも異なってもよく、R₃～R₆は水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基であって少なくとも1つはハロゲン原子またはシアノ基であってそれぞれ同一でも異なってもよく、a及びbは0～4の整数であり、cは0または1であり、dは1または2であり、Yは一般式(3)～(5)で表される群から選択された1つの基である。)

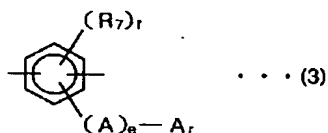
【0011】

【化6】

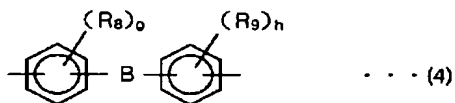
*めに、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、触媒としての白金粒子を担持させた炭素粒子を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記高分子電解質膜は、一般式(1)または一般式(2)で表される繰返し単位を備え、重量平均分子量が1万～100万の範囲にあるポリエーテル系重合体のスルホン化物からなり、前記電極触媒層は0.01～0.6mg/cm²の範囲の白金を含有すると共に、前記炭素粒子の平均径が10～100nmの範囲にあることを特徴とする。

【0010】

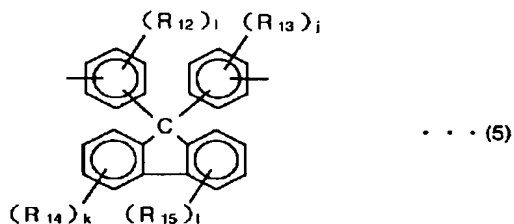
【化5】



(式中、Aは有機基、Arは芳香族基、R7は水素原子または有機基であり、eは0または1であり、fは0～3の整数であるがR7が有機基である場合は0～2の整数である。)



(式中、Bは—O—、—S—、—CR10R11—(R10及びR11は水素原子、アルキル基またはアリール基であって同一でも異なってもよい)、アルキレン基、アリーレン基、アルキリデン基またはシクロアルキリデン基であり、R8及びR9は水素原子または有機基であり、g及びhは0～4の整数であり、R8～R11の少なくとも1つは芳香族基である。)



(式中、R12～R15は水素原子または有機基であって、それぞれ同一でも異なってもよく、i～lは0～4の整数である。)

【0012】前記一般式(1)または一般式(2)で表される繰返し単位からなるポリエーテル系重合体は、分子構造中にフッ素を含まないので廉価であり、前記高分子電解質膜を構成するスルホン化物は該ポリエーテル系重合体をスルホン化することにより得られる。尚、本明細書において、前記電子吸引力基とは、—CO—、—CONH—、—(CF2)p—(pは1～10の整数)、—C(CF3)2—、—COO—、—SO—、—SO2—等のハメット置換基常数がフェニル基のメタ位では0.06以上、フェニル基のパラ位では0.01以上の値となる2価の基をいう。

【0013】前記ポリエーテル系重合体は、スルホン化後に成膜して前記高分子電解質膜を構成するために、重量平均分子量が1万～100万の範囲にあることが必要である。前記ポリエーテル系重合体は、重量平均分子量が1万未満では膜としての機械的強度が不十分であり、100万を超えると溶媒に対する溶解性が不十分になり成膜自体が困難になる。

【0014】本発明の電極構造体は、前記ポリエーテル系重合体のスルホン化物を前記高分子電解質膜とすると共に、該高分子電解質膜を挟持する電極触媒層が、触媒として0.01～0.6mg/cm²の範囲の白金を含有すると共に、前記白金の触媒担体となる炭素粒子の平均径が10～100nmの範囲にあることにより、優れた

発電性能を得ることができる。

【0015】前記白金の含有量が0.01mg/cm²未満では十分な発電性能が得られず、0.6mg/cm²を超えると前記白金が負触媒として作用し、前記高分子電解質膜を構成する共重合体の劣化が促進される。

【0016】また、前記炭素粒子の平均径が10nm未満では前記白金の分散性が低減し、100nmを超えると活性化過電圧が大きくなって、共に十分な発電性能が得られない。

【0017】また、本発明の電極構造体において、前記高分子電解質膜を構成する前記ポリエーテル系重合体のスルホン化物は、イオン導伝性と韌性とを好ましい範囲とするために、スルホン酸基を1.5～3.5ミリグラム当量/gの範囲で含有することが好ましい。前記共重合体が含有するスルホン酸基の量が0.5ミリグラム当量/g未満では十分なイオン導伝性が得られないことがあり、3.5ミリグラム当量/gを超えると十分な耐久性が得られないことがある。

【0018】前記ポリエーテル系重合体は、例えば、芳香族活性ジハライド化合物と、2価フェノール化合物との重合による共重合体として得ることができる。前記芳香族活性ジハライド化合物としては、前記一般式(1)に対応するモノマーとして、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等を挙げることができる。

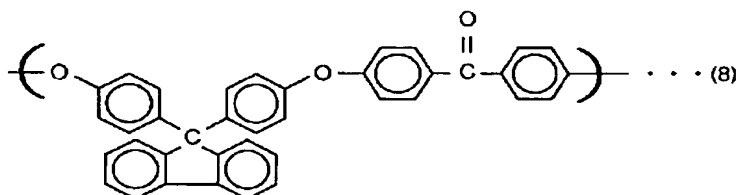
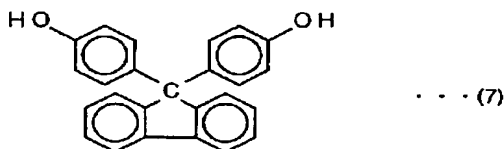
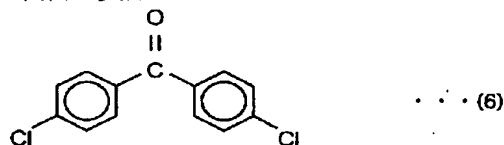
11

【0019】また、前記2価フェノール化合物として、前記一般式(3)に対応するモノマーとして、2,5-ジヒドロキシビフェニル、2,5-ジヒドロキシメチルビフェニル等、前記一般式(4)に対応するモノマーとして、5,5'-(1-メチルエチリデン)ビス〔1,1'-(ビフェニル)-2-オール〕等、前記一般式(4)に対応するモノマーとして、4,4'-ジクロロベンゾフェノンと、4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、4,4'-ジクロロベンゾフェノンと、4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス〔1-メチルフェノール〕等を挙げる
10 ことができる。

【0020】本発明の電極構造体は、一方の面に酸化性ガスを供給すると共に、他方の面に還元性ガスを供給することにより発電する固体高分子型燃料電池を構成することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】次に、添付の図面を参照しながら*



【0026】次に、前記ポリエーテル系共重合体に濃硫酸を加えてスルホン化し、イオン交換容量が2.1 meq/gのスルホン化物を得た。次に、前記ポリエーテル系共重合体のスルホン化物を、N-メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液からキャスト法により乾燥膜厚50 μmの高分子電解質膜2を作成した。

【0027】次に、平均径50 nmのカーボンブラック(ファーンブラック)に白金粒子を、カーボンブラック:白金=1:1の重量比で担持させ、触媒粒子を作成した。次に、イオン導伝性バインダーとしてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物(デュボン社製ナフィオン(商品名))溶液に、前記触媒粒子を、イオン導伝性バインダー:触媒粒子=8:5の重量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

*本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の電極構造体の構成を示す説明的断面図であり、図2は本実施形態の電極構造体の発電性能を示すグラフである。

【0022】本実施形態の電極構造体は、図1示のように、一对の電極触媒層1、1と、両電極触媒層1、1に挟持された高分子電解質膜2と、各電極触媒層1、1の上に積層された拡散層3、3とからなる。

【0023】本実施形態では、前記電極構造体を次のようにして製造した。

【0024】まず、次式(6)で示される4,4'-ジクロロベンゾフェノンと、次式(7)で示される4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノールとを、50:50の重合比で重合させて次式(8)で示されるポリエーテル系共重合体を得た。

【0025】

【化7】

【0028】次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子とを、カーボンブラック:PTFE粒子=4:6の重量比で混合し、得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層とし、該下地層とカーボンペーパーとからなる拡散層3を2つ作成した。

【0029】次に、各拡散層3上に、前記触媒ペーストを、白金含有量が0.5 mg/cm²となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより電極触媒層1とし、電極触媒層1と拡散層3とからなる一对の電極を作成した。前記乾燥は、60℃で10分間の乾燥を行ったのち、120℃で60分間の減圧乾燥を行った。

【0030】次に、高分子電解質膜2を前記電極の電極触媒層1側で挟持し、ホットプレスを行って図1示の電

13

極構造体を得た。前記ホットプレスは、80℃、5MPaで2分間の一次ホットプレスの後、160℃、4MPaで1分間の二次ホットプレスを行った。

【0031】本実施形態で得られた電極構造体は、拡散層3、3の上にさらにガス通路を兼ねるセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

【0032】次に、本実施形態で得られた電極構造体（実施例1）を単セルとして、発電性能を試験した。発電性能の試験は、一方の拡散層3の側を酸素極として空気を供給すると共に、他方の拡散層3の側を燃料極として純水素を供給して発電を行い、電流密度1A/cm²で200時間発電した後、電流密度1A/cm²でのセル電位を測定することにより行った。発電条件は、温度85℃、燃料極側の相対湿度40%、酸素極側の相対湿度75%とした。

【0033】この結果、実施例1の電極構造体の前記セル電位は0.60Vであった。結果を図2に示す。

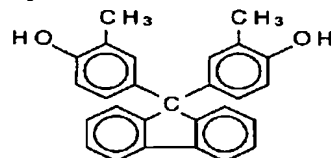
【0034】次に、他の実施形態として、前記式(7)で示される4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノールに替えて、式(9)で示される4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス〔2-メチルフェノール〕を用いた以外は、前記実施形態と全*

10

*く同一にして、図1示の電極構造体を製造し、該電極構造体（実施例2）を単セルとして、前記実施形態と全く同一にして、発電性能を試験した。この結果、実施例2の電極構造体の前記セル電位は0.61Vであった。結果を図2に示す。

【0035】

【化8】

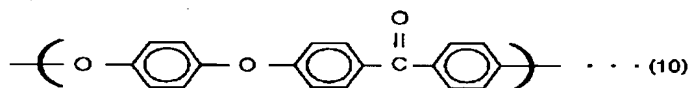


... (9)

【0036】次に、比較のために、次式(10)で示されるポリエーテルエーテルケトンからなる高分子電解質膜2を用いた以外は、前記実施形態と全く同一にして、図1示の電極構造体を製造し、該電極構造体（比較例1）を単セルとして、前記実施形態と全く同一にして、発電性能を試験した。この結果、比較例1の電極構造体の前記セル電位は0.52Vであった。結果を図2に示す。

【0037】

【化9】



... (10)

【0038】また、さらに比較のために、ポリベンゾイミダゾールからなる高分子電解質膜2を用いた以外は、前記実施形態と全く同一にして、図1示の電極構造体を製造し、該電極構造体（比較例2）を単セルとして、前記実施形態と全く同一にして、発電性能を試験した。この結果、比較例2の電極構造体の前記セル電位は0.52Vであった。結果を図2に示す。

【0039】図2から、本実施形態の電極構造体は、ポリエーテルエーテルケトンからなる高分子電解質膜2を用いた電極構造体（比較例1）またはポリベンゾイミダ

30

ゾールからなる高分子電解質膜2を用いた電極構造体（比較例2）に比較して、格段に優れた発電性能を備えていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極構造体の構成を示す説明的断面図。

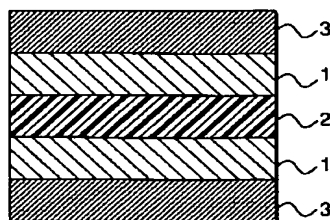
【図2】本発明の電極構造体の発電性能を示すグラフ。

【符号の説明】

1…電極触媒層、 2…高分子電解質膜。

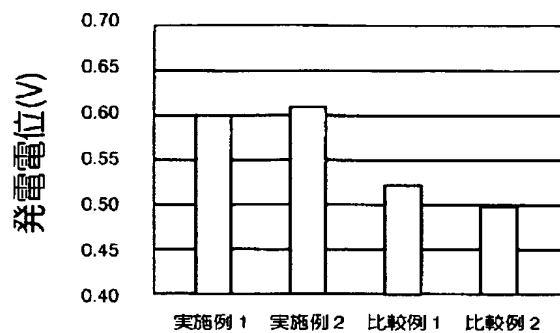
【図1】

FIG.1



【図 2】

FIG.2



フロントページの続き

(72) 発明者 金岡 長之
 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会
 社本田技術研究所内
 (72) 発明者 相馬 浩
 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会
 社本田技術研究所内

F ターム (参考) 4J005 AA24 BA00 BD06
 5H018 AA06 AS01 CC06 DD08 EE03
 EE05 EE17 HH00 HH01
 5H026 AA06 CX05 EE02 EE05 EE17
 HH00 HH01